



На правах рукописи

ПОПОВ ИВАН ИГОРЕВИЧ

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ
РЕЛАКСАЦИИ В САМОПОДОБНЫХ СТРУКТУРАХ**

01.04.02 - теоретическая физика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Казань - 2013

Работа выполнена на кафедре теоретической физики
ФГАОУ ВПО "Казанский (Приволжский) федеральный университет"

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор
Нигматуллин Равиль Рашидович

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
профессор кафедры радиоэлектроники и
информационно-измерительной техники
КНИТУ им. А.Н.Туполева
Евдокимов Юрий Кириллович

кандидат физико-математических наук
доцент кафедры вычислительной физики и
моделирования физических процессов, КФУ
Хуснутдинов Рамиль Миннегаязович

Ведущая организация: федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего профессионального образования
"Ульяновский государственный университет", г. Ульяновск

Защита состоится "7" февраля 2013 г. в 14 час. 40 мин. на заседании
диссертационного совета Д.212.081.15 при Казанском (Приволжском)
федеральном университете по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлёвская, д.
16а, ауд.110

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке имени Н.И. Лобачевского
Казанского (Приволжского) федерального университета

Автореферат разослан "__" декабря 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета:

д.ф.-м.н., профессор



Ерёмин М.В.

Актуальность темы.

В последние годы наблюдается всестороннее исследование в физике мягких конденсированных сред с целью изучения структуры, динамики и макроскопического поведения сложных систем. Сложные системы - это очень широкий и общий класс материалов, которые обычно относят к материалам, имеющим некристаллическую (неупорядоченную) структуру. Полимеры, биополимеры, коллоидные системы (эмульсии и микроэмульсии), биологические клетки, пористые материалы, а также жидкие кристаллы можно рассматривать как сложные системы. В значительном большинстве из этих материалов диэлектрическая релаксация доминирует на мезоскопическом масштабе [1]. Простой экспоненциальный закон и классическая модель броуновской диффузии не могут описать релаксационные явления и кинетику в таких материалах. Не экспоненциальное поведение релаксации и аномальная диффузия - это именно те явления, которые определяются сегодня термином "странная кинетика" [2].

Как правило, для полноценной характеристики релаксационных процессов в сложных системах требуется привлечение различных методов, чтобы охватить соответствующие диапазоны частот и температур. В этой связи, диэлектрическая спектроскопия имеет свои преимущества, поскольку современные диэлектрические спектрометры позволяют охватить очень широкий диапазон частот (от 10^{-6} до 10^{12} Гц) и позволяют проводить непрерывные измерения в широком температурном диапазоне (от -196°C до $+300^{\circ}\text{C}$) [3-5]. Такое широкое температурно-частотное окно способствует получению уникальной информации о релаксационной динамике исследуемого образца.

Хотя физика диэлектриков уже давно является большим и во многом самостоятельным разделом физики конденсированного состояния вещества, в ней до сих пор нет единой и непротиворечивой теории, которая позволила бы описать одновременно как частотные, так и температурные экспериментальные данные. А также получить выражения для эмпирических параметров,

связанных со структурой вещества. В настоящее время для описания частотных данных по диэлектрической проницаемости обычно используется определенный набор эмпирических формул. Физический смысл эмпирических параметров, входящих в эти формулы, не всегда ясен. Но даже эти "общепринятые" формулы не всегда корректно описывают частотные спектры, а зависимость подгоночных параметров от температуры имеет иногда столь запутанный вид, что их даже не приводят в публикуемых работах! Очень часто для описания спектров используют аддитивные комбинации нескольких формул, что не всегда оправдано. Это связано с одной особенностью диэлектрической спектроскопии, а именно с тем, что диэлектрическую спектроскопию следует отнести к нерезонансным методам получения экспериментальных данных. Многие исследователи отождествляют диэлектрическую спектроскопию со спектроскопией резонансной, и отдельные пики потерь связывают с независимыми процессами, что является сомнительным и необоснованным шагом. Дипольные кластеры это не отдельно стоящие атомы, которые "чувствуют" только ближайшее окружение, а сложные иерархически организованные структуры, которые на мезоскопическом уровне участвуют в коллективном и сильно-коррелированном движении. Именно это заблуждение приводит к проблеме соответствия уравнений, описывающих данные в частотной области, и уравнений, описывающих данные во временной области. Зачастую невозможно перейти от описания спектров для диэлектрической проницаемости в частотной области к описанию макроскопической поляризации во временной области, поскольку невозможно получить достоверные кинетические уравнения на макроскопическую поляризацию.

На основе вышесказанного можно утверждать, что на фоне быстрого развития мощного измерительного оборудования по измерению диэлектрической проницаемости, особенно актуальным является построение теории диэлектрической релаксации, в рамках которой было бы возможно

описать не только частотные диэлектрические спектры, содержащие одиночные пики потерь, но и многопиковые и несимметричные спектры. Особенно важной оказывается задача нахождения физического смысла множества эмпирических параметров. Ввиду того, что измерения диэлектрической проницаемости позволяют судить также и о характере проводимости в веществе, не менее актуальной является задача исследования и классификации возможных типов проводимости (сквозная, поляризационная и т.д.), поскольку дальнейшая детализация такого рода может дать дополнительную информацию о веществе.

Цель диссертационной работы

Целью данной работы является последовательное построение теории диэлектрической релаксации в неупорядоченных средах на основе идеи о самоподобном характере релаксационных процессов в них [8].

Решаемые задачи.

В диссертационной работе решаются следующие задачи:

- Вывод уравнений для запаздывающей поляризации в рамках формализма Цванцига-Мори.
- Получение функций для комплексной диэлектрической проницаемости, описывающих симметричные и ассиметричные пики потерь, а также многопиковую структуру мнимой части диэлектрической проницаемости в стеклообразующих материалах.
- Вывод соотношений Крамерса-Кронига для функции Коула-Коула.
- Вывод функции для комплексной проводимости, позволяющей описать спектры электродной поляризации в стеклообразующих материалах.

Научно-практическая значимость результатов диссертации.

Во-первых, полученные связи эмпирических параметров с параметрами модели способствует более детальному пониманию структуры вещества. Проявление лог-периодических поправок в законе Коула-Коула позволяет по-другому взглянуть на проблему интерпретации диэлектрических спектров вблизи фазовых переходов. Разработка методов выделения осцилляционной

составляющей диэлектрических спектров позволит получить реализующуюся функцию памяти, а значит и информацию о микроскопических процессах в исследуемом веществе. Во-вторых, предложенный обобщенный закон Джоншира открывает новые возможности в анализе процессов релаксации, даже в том случае, когда пики потерь в комплексной диэлектрической проницаемости являются малыми и не заметными на фоне значительного вклада процессов проводимости. В третьих, предложенные функции диэлектрической проницаемости для описания спектров, содержащих более одного пика потерь, позволяют решить проблему надлежащей процедуры подгонки близко расположенных пиков и оценить связь бета- релаксации с альфа- релаксацией.

Научная новизна и положения, выносимые на защиту.

1. Получено обобщение закона Коула-Коула для комплексной диэлектрической проницаемости, содержащее лог-периодические поправки. Определена функциональная зависимость лог-периодических поправок от функции памяти и установлена связь макроскопического времени релаксации с параметрами модели, характеризующие вещество.
2. Разработана модель диэлектрической релаксации в самоподобных структурах, которая позволяет описать явление β -релаксации и явление "excess wing" (избыточное крыло). Показано, что эти два явления схожи по природе, но имеют различную организацию каналов релаксации.
3. Выведены соотношения Крамерса-Кронига для функции Коула-Коула, которые позволяют определить границы изменения значений эмпирического параметра уширения пика потерь.
4. Предложено обобщение поправки Джоншира к проводимости. Данное обобщение позволяет более корректно описать диэлектрические спектры электродной поляризации. Показано, что поправка Джоншира является предельным случаем более общего выражения, которое было определено нами как обобщенный закон Джоншира. Разработан ряд критериев, по

которым можно судить о том, реализуется ли в рассматриваемых экспериментальных данных предложенный закон или нет.

Достоверность результатов диссертации обеспечивается использованием современных методов теоретической и математической физики, сравнением полученных в работе аналитических решений теоретическими результатами и данными экспериментальных наблюдений, известными в литературе.

Апробация работы.

Основные результаты работы были доложены на научных конгрессах, симпозиумах, конференциях и опубликованы в соответствующих тезисах:

1. Попов, И.И. Обобщенный закон Джоншира для проводимости и его реализация в пористых структурах/ И.И. Попов, Р.Р. Нигматуллин //Сборник тезисов и докладов XIX Всероссийской конференции "Структура и динамика молекулярных систем. Яльчик 2012", Яльчик, Россия, 25-30 июня 2012 г. С.139.
2. Conductivity in porous structures: Verification of the generalized Jonscher's law on different experimental data/ I.I. Popov, R.R. Nigmatullin, A.A. Khamzin, I.V. Lounev // Abstract Book, 3rd International Workshop on Statistical Physics and Mathematics for Complex Systems "SPMCS`2012", Kazan, Russia, 25-30 August 2012, P.65.
3. Khamzin, A.A. Description of the anomalous dielectric relaxation in disordered systems in the frame of the Mori-Zwanzig formalism/ A.A. Khamzin, R.R. Nigmatullin, I.I. Popov // Abstract Book, 3rd International Workshop on Statistical Physics and Mathematics for Complex Systems "SPMCS`2012", 25-30 Augst, P.17.
4. Nigmatullin, R.R.Log-periodic corrections to the Cole-Cole law/ R.R. Nigmatullin, A.A. Khamzin, I.I. Popov // Abstract Book, Conference on "Broadband Dielectric Spectroscopy and its Advanced Technological Applications", NATO Advanced Research Workshop, Perpignan, France, 21 - 24 September 2011, P.46.
5. The generalized Jonscher's law for conductivity and its realization for porous

- structures/ R.R. Nigmatullin, I.I. Popov, E.Yu. Koroleva, A.A. Nabereznov// Abstract Book, Conference on "Broadband Dielectric Spectroscopy and its Advanced Technological Applications", NATO Advanced Research Workshop, Perpignan, France, 21 - 24 September 2011, P.24.
6. Khamzin, A.A. Microscopic model of dielectric α -relaxation in disordered media/ A.A. Khamzin, R.R. Nigmatullin, I.I. Popov // The Fifth Symposium on Fractional Differentiation and Its Applications, Hohai University, Nanjing, China, 14-17 May 2012, P.59.
7. Khamzin, A.A. The derivation of the Cole-Cole and Cole-Davidson functions and their possible generalizations/ A.A. Khamzin, R.R. Nigmatullin, I.I. Popov //Broadband Dielectric Spectroscopy and its Applications, Leipzig, Germany, 3-7 September 2012, P.50.

Основные публикации автора по теме диссертации.

1. Khamzin, A.A. Log-periodic corrections to the Cole-Cole expression in dielectric relaxation / A.A. Khamzin, R.R. Nigmatullin, I.I. Popov // Physica A.- -2013.-Vol. 392 № 1.- P.136-148.
2. Popov, I.I. Origin of "excess wing" and betta-relaxation in glass-forming materials / I.I. Popov, R.R. Nigmatullin, A.A. Khamzin // Journal of Non-Cryst. Solids.-2012.-Vol.358.-P. 1516–1522.
3. The generalized Jonscher's relationship for conductivity and its confirmation for porous structures/ I.I. Popov, R.R. Nigmatullin, E.Yu. Koroleva, A.A. Nabereznov // Journal of Non-Cryst. Solids.- 2012.- Vol. 358. – P.1-7.
4. Conductivity in disordered structures: Verification of the generalized Jonscher's law on experimental data / I.I. Popov, R.R. Nigmatullin, A.A. Khamzin, I.V. Lounev // Journal of Applied Physics.- 2012.- Vol. 112.-P.094107-094107-6.
5. Попов, И. И. Соотношения Крамерса-Кронига для функции Коула-Коула/ И.И. Попов, Р.Р. Нигматуллин, А.А. Хамзин // Химическая физика и мезоскопия.-2012.-Т.14, №3.-С.383-391.
6. Khamzin, A.A. Description of the anomalous dielectric relaxation in disordered

systems in the frame of the Mori-Zwanzig formalism/ A.A. Khamzin, R.R. Nigmatullin, I.I. Popov // Journal of Physics: Conference Series. -2012.-Vol.394.-P.012013-1-6.

Личный вклад автора. Содержание диссертации и основные положения, выносимые на защиту, отражают персональный вклад автора в опубликованные работы. Подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, причем вклад диссертанта был определяющим.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения, двух математических дополнений и списка литературы. Объем работы – 131 страниц печатного текста, включая 31 рисунок и библиографию из 114 наименований и списка работ автора из 6 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обосновывается актуальность выбранной темы, формируются цели и задачи диссертации, даётся общая характеристика работы и её составных частей, а также приводится список основных публикаций и тезисов по результатам работы конференций.

В **первой** (обзорной) главе даны основные понятия, формулы и выражения, используемые в диссертации. Изложены основные положения наиболее известных подходов для описания неэкспоненциальных процессов диэлектрической релаксации. Показано, что в рамках существующих подходов удастся описать лишь α – релаксационный пик и его характерные особенности (исключение составляет лишь теория связанных мод [6], но она применима только в узком температурном диапазоне [7]). Дается формулировка задач диссертации, которые заключаются в устранении существующих недостатков теории диэлектрической релаксации в модели самоподобных кластерах [8] и распространение данного подхода на случай описания симметричных/ассиметричных пиков потерь, многопиковых спектров, спектров приэлектродной поляризации. Приведены основные положения формализма Цванцига-Мори, в рамках которого выводится кинетическое уравнение на корреляционные функции, которое используется при вычислении комплексной диэлектрической проницаемости и проводимости в следующих главах.

Во **второй** главе дается математическая формулировка модели релаксации в самоподобных кластерах [8]. В этой модели для описания процесса релаксации в неупорядоченных структурах, используется идея, предложенная в работе [9], где рассматриваемую диэлектрическую среду представляют в виде иерархически организованной совокупности дипольных кластеров. Всю систему разбивают на координационные сферы, причем разбиение происходит следующим образом. Некоторое количество элементарных дипольных моментов вокруг выделенного дипольного момента образуют первую координационную сферу или кластер первого уровня. Совокупность таких же

кластеров первого уровня вокруг рассматриваемого кластера образуют вторую координационную сферу или кластер второго уровня и т.д. Числа частиц в таких кластерах удовлетворяет условию:

$$N_1 < N_2 < N_3 < \dots < N_n < N_{n+1} < \dots \quad (1)$$

Подобное разбиение с введением соответствующего времени релаксации на каждом уровне позволяет учесть диполь-дипольные взаимодействия любых дипольных моментов сколь угодно далеко разнесенных в пространстве.

Предположим, что в некотором прошлом в системе была приведена начальная поляризация, и отдельные частицы или совокупности частиц взаимодействуют посредством дипольных и мультипольных взаимодействий соответственно. Релаксационные процессы начинаются после того, как в начальный момент времени t_0 внешнее поле отключается. Если мы хотим учесть взаимодействие только ближайших диполей, то мы должны рассматривать только кластер первого уровня с некоторым временем релаксации τ_1 . Если же мы хотим учесть релаксационные процессы за счет взаимодействия с более пространственно удаленными диполями, то должны уже рассматривать кластер второго уровня, в котором кластеры первого уровня (из которых и состоит второй уровень) имеют свой суммарный дипольный момент, который, в свою очередь, порожден всеми диполями находящимися в кластере первого уровня. Время релаксации в кластере второго уровня уже будет определяться другой величиной τ_2 . Таким образом, при учете взаимодействий в кластере второго уровня (с другим временем релаксации), мы принимаем во внимание взаимодействия дипольных моментов соседних кластеров первого уровня. В результате, для учета взаимодействий любых двух пространственно разнесенных дипольных моментов достаточно рассмотреть соответствующее число уровней (координационных сфер) и ввести соответствующее число времен релаксаций. При этом стоит отметить, что все релаксационные процессы на каждом уровне происходят *одновременно*. Понятно, что время релаксации в кластере первого уровня будет меньшим, чем

время релаксации второго и далее следующих уровней, так как на более высоких уровнях в релаксационных процессах участвуют большее количество частиц, которым требуется больше времени для перехода в деполяризованное состояние. Фактически, мы имеем иерархию времен релаксации:

$$\tau_1 < \tau_2 < \tau_3 < \dots < \tau_n < \tau_{n+1} < \dots \quad (2)$$

В соответствии с представленной иерархически соподчиненной организацией кластеров и соответствующих в них релаксационных процессов подчиним числа N_l и τ_l следующим условиям самоподобия, которые удовлетворяют условиям (1) и (2):

$$N_l = N_0 b^l, \quad \tau_l = \tau_0 \xi^l, \quad -L_{\min} \leq l < L_{\max}, \quad L_{\min}, L_{\max} \gg 1, \quad (3)$$

где параметры $b, \xi > 1$, а параметры N_0 и τ_0 характеризуют мезоскопический масштаб системы. Поскольку данная модель приводит к множеству релаксационных процессов, определяемых своими функциями памяти, то эффективный релаксационный процесс во всей системе есть сумма всех процессов самоподобного (фрактального) множества (3):

$$\overline{K}(t) = \sum_{l=-L_{\min}}^{L_{\max}} \frac{N_l}{N} K(t, \tau_l). \quad (4)$$

Можно показать, что в общем случае функция памяти $K(t, \tau)$ имеет следующую структуру:

$$K(t, \tau) = \frac{1}{\tau^2} F\left(\frac{t}{\tau}\right), \quad (5)$$

где τ - время релаксации, $F(x)$ некоторая безразмерная гладкая функция. Используя меллин- преобразование, сумму (4) можно аналитически рассчитать, не конкретизируя вида функции памяти $F(x)$. Итоговое выражение для $\overline{K}(t)$ примет вид:

$$\overline{K}(\theta) = \frac{c \Omega \tau_0^{-2}}{2\pi} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \mathfrak{F}(2 - d_f + i \Omega k) \theta^{-(2-d_f+i \Omega k)}, \quad \mathfrak{F}(s) = \int_0^{\infty} F(\theta) \theta^{s-1} d\theta, \quad (6)$$

где $\mathfrak{F}(s)$ - меллин-образ функции $F(\theta)$, $c = N_0 / N$, $\theta = t / \tau_0$, $\Omega = 2\pi / \ln \xi$,

N – полное число элементарных диполей на всех уровнях, а величину d_f , которая равна:

$$d_f = n b / \ln \xi > 0, \quad (7)$$

мы определим как “пространственно-временную” фрактальную размерность. В рамках формализма Цванцига-Мори [11, 12] выражение для усредненной функции памяти (6) позволяет записать кинетическое уравнение на запаздывающую поляризацию $P_1(t)$ в виде:

$$\frac{dP_1(t)}{dt} + \sum_{k=-\infty}^{\infty} C_k(d_f) \tau_0^{-d_f+i\Omega k} {}_{-\infty}D_t^{1-d_f+i\Omega k} (P_1(t) - \Delta\chi E(t)) = 0, \quad (8)$$

$$C_k(d_f) = \text{sgn}(d_f - 1) \frac{c\Omega}{2\pi} \mathfrak{F}(2 - d_f + i\Omega k) \Gamma(d_f - 1 - i\Omega k). \quad (9)$$

Здесь ${}_t D_t^{-\sigma} f(t)$ - дробный интеграл Римана-Лиувилля [10] при условии $1 < d_f < 2$ или дробная производная Маршо [10] при $0 < d_f < 1$. Принимая во внимание мгновенную составляющую поляризации $P_0(t) = \chi_0 E(t)$, для комплексной диэлектрической проницаемости (КДП) получаем выражение (во внешнем переменном электромагнитном поле):

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{1 + R(i\omega)}, \quad R(i\omega) = \left[\sum_{k=-\infty}^{\infty} C_k(d_f) (i\omega \tau_0)^{-d_f+i\Omega k} \right]^{-1}, \quad (10)$$

где $\varepsilon_{\infty} = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \varepsilon$, $\varepsilon_0 = \varepsilon|_{\omega=0}$. Таким образом, выражение (10) представляет собой обобщение закона Коула-Коула [13] для КДП и учитывает лог-периодические поправки. Ввиду того, что коэффициенты $C_k(d_f)$ (9) быстро спадают с ростом номера гармоники k , можно учесть лишь нулевую гармонику в выражении (10). В результате получаем закон Коула-Коула:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{1 + (i\omega \tau)^{d_f}}, \quad \tau = \left[C_0^{-1}(d_f) \right]^{1/d_f} \tau_0. \quad (11)$$

Таким образом, мы приходим к заключению, которое уже было сделано в работе [8], что степенной параметр в законе Коула-Коула совпадает с

параметром d_f , определяемым выражением (7). Также мы определили связь этого степенного параметра с временем релаксации τ .

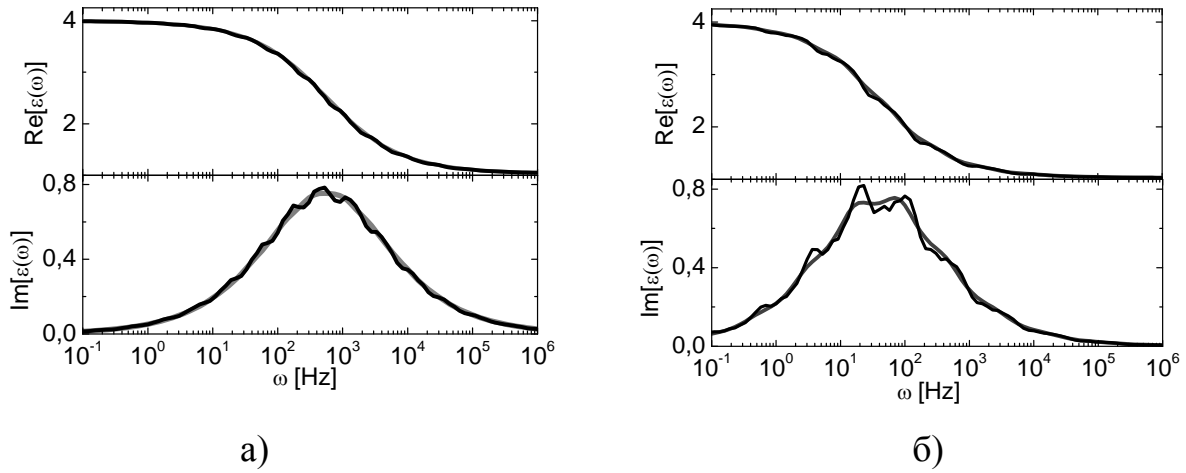


Рисунок 1. Реальная и мнимая часть комплексной диэлектрической проницаемости (10). Функция памяти выбиралась Гауссовой формы (серая линия) и в виде ступенчатой функции с периодом $T=1$ (черная линия). При построении использовались следующие подгоночные параметры: $\varepsilon_0 = 4$, $\varepsilon_\infty = 1.03$, $\tau_0 = 10^{-3}$, $c = 0.3$, $d_f = 0.6$, для а) $\Omega = 5.4$, для б) $\Omega = 3.4$.

Если учитывать лог-периодические поправки в (10), то это приведет к особой многопиковой структуре мнимой части КДП в частной области, которую не стоит связывать с явлением β -релаксации [14, 15]. Особенно сильно лог-периодические поправки проявляются при $\Omega \ll 1$. В качестве демонстрации на рисунке 1 показана функция диэлектрической проницаемости (10) для различных функций памяти и для различных значений параметра Ω . Если осцилляции и не проявляются ярко, как, например, на рисунке 1, то их учет приводит к возникновению явной асимметрии в области пика потерь, которая отсутствовала для стандартной эмпирической кривой Коула-Коула. Проявление лог-периодических поправок возможно в некотором интервале температур, который определяет область точки фазового перехода в диэлектрическом материале. Это предположение основывается на том факте, что в физике критических явлений они существенно начинают проявляться при приближении к критической точке [16]. Так, например, в работе [17], где изучались явления кристаллизации поли-(L-молочной кислоты), можно четко

различить осцилляции на пике потерь в полукристаллических образцах. Зачастую лог-периодические поправки проявляют себя незначительно и амплитуда таких осцилляций просто сравнима с уровнем шума измерительной аппаратуры, поэтому их либо не замечают, либо сглаживают.

Также в этой главе выведены соотношения Крамерса-Кронига для функции Коула-Коула без лог-периодических поправок. Показано, что для выполнения соотношений Крамерса-Кронига необходимо, чтобы степенной параметр в функции Коула-Коула (11), который равен пространственно-временной фрактальной размерности (7), принимал значения в интервале $0 < d_f < 2$.

В **третьей** главе, основываясь на гипотезе о самоподобном характере диэлектрической релаксации [8] и результатах второй главы, предложена модель, которая позволяет описать явление β -релаксации и явление "excess wing" [18]. Если в мнимой части частотной зависимости КДП мы имеем только один пик, как например в случае Коула-Коула, то такой тип поглощения принято называть α -релаксацией, а сам пик поглощения - α -пиком, который соответствует одному усредненному процессу. Если же рассматриваемая система состоит из множества подсистем, то пик потерь деформируется: он становится либо ассиметричным, либо появляются дополнительные пики потерь. Поэтому принято различать два типа спектров: первый тип, когда диэлектрический отклик в мнимой части имеет один пик (α -пик), причем высокочастотная ветвь спадает медленнее по сравнению с низкочастотной ветвью, это явление получило название «the excess wing» (избыточное крыло); второй тип, когда в частотной зависимости мнимой части КДП имеется более одного максимума, причем каждый последующий максимум, как правило, нумеруют греческими буквами, β, γ, δ -релаксация, это явление получило название β -релаксации.

Для объяснения явления «excess wing», необходимо допустить, что исследуемый объект является сложным многокомпонентным веществом.

Каждая компонента данного вещества по-разному реагирует на приложенное внешнее поле, причем релаксация каждой компоненты слабо зависит от того, как происходит релаксация в других частях вещества. В этом случае, можно сказать, что релаксация каждой компоненты идет по своему избранному каналу, а в веществе, как в целом, развивается релаксационный процесс одновременно по нескольким каналам. В такой многоканальной релаксации необходимо вводить функцию памяти для каждого канала. А поскольку функция памяти отвечает за процессы накопления и распада поляризации во все предыдущие моменты времени, то она является аддитивной величиной, и уравнение на запаздывающую поляризацию примет вид:

$$\frac{dP_1(t)}{dt} = - \int_{t_0}^t \sum_n K_n(t-t') [P_1(t') - \Delta\chi E(t')] dt'. \quad (12)$$

В результате, принимая во внимание мгновенную составляющую поляризации, для КДП получим выражение:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + \left[\sum_n (i\omega\tau_n)^{-\nu_n} \right]^{-1}}, \quad (13)$$

частные случаи которого получены в работах [19-21]. В работе [22], с помощью (13) удалось описать данные для глицерина. Оказалось, что для этого достаточно учесть три слагаемых в уравнении (13). Результаты подгонки экспериментальных данных для КДП глицерина при различных температурах приведены на рисунке 2.

Для описания явления β - релаксации мы предполагаем, что релаксационные процессы связаны, и каждый релаксационный процесс может являться причиной начала последующего релаксационного процесса. Момент времени, когда начинается новый релаксационный процесс, мы будем называть началом новой "стадии" общего релаксационного процесса. Во внешнем электромагнитном поле, запаздывающая составляющая поляризации первой стадии (так, например, в случае системы вода-спирт, это релаксация молекул

воды) будет удовлетворять уравнению:

$$\frac{dP_1^{(1)}(t)}{dt} = - \int_{t_0}^t K^{(1)}(t-t') [P_1^{(1)}(t') - \Delta\chi^{(1)} E(t')] dt', \quad (14)$$

где верхний индекс означает номер стадии.

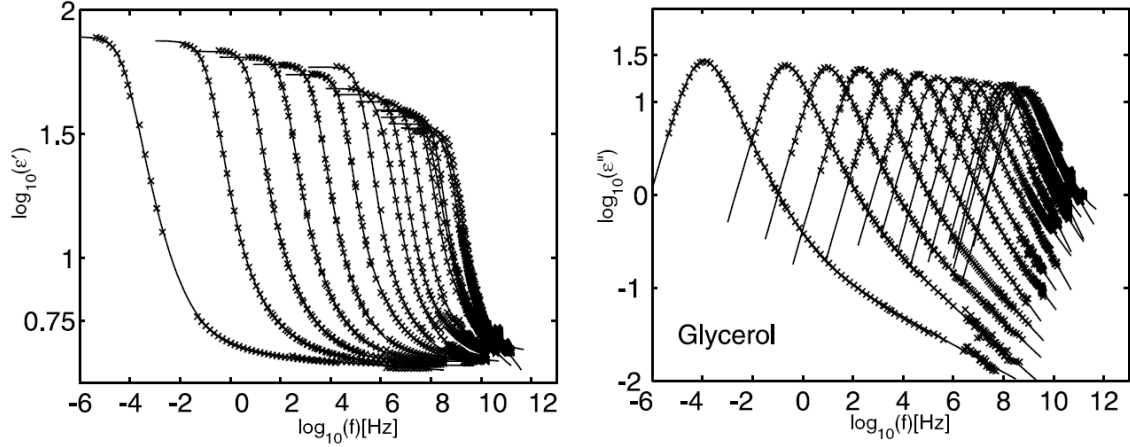


Рисунок 2. Подгонка мнимой и реальной части КДП глицерина, используя функцию (13) с тремя слагаемыми. Кривые соответствуют температурам: $T=321, 303, 295, 289, 273, 263, 253, 243, 234, 223, 213, 204, 195, 184$ К (слева направо).

Этот процесс “запускает” релаксацию на второй стадии, где запаздывающая поляризация также удовлетворяет уравнению (14), но с одним изменением. На второй стадии изменились начальные условия релаксации. А именно, необходимо учесть поляризацию предыдущей стадии, которая, как и внешнее поле, влияет на процессы релаксации. В результате, к внешнему полю добавляется поляризация $P_1^{(1)}(t)$. Таким образом, уравнение для $P_1^{(2)}(t)$ будет выглядеть следующим образом:

$$\frac{dP_1^{(2)}(t)}{dt} = - \int_{t_0}^t K^{(2)}(t-t') [P_1^{(2)}(t') - (\Delta\chi^{(2)} E(t') + P_1^{(1)}(t'))] dt'. \quad (15)$$

В общем случае, если принять, что $P_1^{(0)}(t) = 0$, уравнение для запаздывающей поляризации на произвольной стадии примет вид:

$$\frac{dP_1^{(N)}(t)}{dt} = - \int_{t_0}^t K^{(N)}(t-t') [P_1^{(N)}(t') - (\Delta\chi^{(N)} E(t') + P_1^{(N-1)}(t'))] dt'. \quad (16)$$

Предполагая, что функция памяти в каждом канале имеет степенной вид (6)

$K_n(t) \sim t^{v_n-2}$, решаем цепочку уравнений (16), и, с учетом мгновенной составляющей поляризации, для комплексной диэлектрической проницаемости получим следующее выражение:

$$\begin{aligned} \varepsilon(\omega) &= \varepsilon_\infty + \frac{1}{1 + (i\omega\tau_N)^{v_N}} \left[\Delta\varepsilon_N + \frac{1}{1 + (i\omega\tau_{N-1})^{v_{N-1}}} \left[\dots \left[\Delta\varepsilon_2 + \frac{\Delta\varepsilon_1}{1 + (i\omega\tau_1)^{v_1}} \right] \right] \right] = \\ &= \varepsilon_\infty + \sum_{n=1}^N \Delta\varepsilon_n \prod_{m=n}^N \frac{1}{1 + (i\omega\tau_m)^{v_m}}. \end{aligned} \quad (17)$$

С помощью функции (17) достаточно просто добиться описания как хорошо разрешенных относительно друг друга пиков, так и слитых пиков в частотной области. Таким образом, в рамках предлагаемой модели возможно описание явления β – релаксации.

В **четвертой** главе предлагается теоретический вывод поправки Джоншира [23], определяющий частотный вклад в комплексную проводимость носителей заряда,двигающихся в самоподобной среде. Предполагается, что наряду с обычным током поляризации $\mathbf{j}_p = \partial \mathbf{P} / \partial t$ в неупорядоченных структурах существует также некоторый фрактальный ток $\mathbf{j}_{frac} = \sigma_{frac} \mathbf{E} = {}_{-\infty}D_t^v \mathbf{P}_1$, который описывает замедленную динамику носителей, порожденную фрактальной структурой среды. Причем дробную производную необходимо брать, только от функции описывающую запаздывающую поляризацию $\mathbf{P}_1(t)$ (8). В результате усредненная по системе самоподобных кластеров проводимость $\sigma_{frac}(\omega)$ примет вид:

$$\sigma_{frac}(\omega) = \frac{\Delta\chi\tau^{-v}}{1 + (i\omega\tau)^{-v}}. \quad (18)$$

Здесь τ определяется выражением (11), где $d_f \rightarrow v$. В случае малых частот фрактальная проводимость переходит в обычный закон Джоншира $\sigma_{frac}(\omega) \underset{\omega \rightarrow 0}{\approx} \chi(i\omega)^v$, что совпадает с выводами статьи [24]. Предложенный закон экспериментально подтвердился для данных по диэлектрическому отклику

нитрита натрия внедренного в пористые стекла. В четвертой главе также показано, что с помощью нового закона появляется возможность извлечения дополнительной информации о релаксационном поведении диполей из анализа процессов, описывающих проводимость. Показано, что обобщенный закон Джоншира подходит для описания явления электродной поляризации [25].

В Заключении сформулированы основные результаты и выводы:

1. Используя формализм Цванцига-Мори, развита методика вывода кинетических уравнений для поляризации, содержащие интегро-дифференциальные операторы дробного порядка. В предположении о дискретной масштабной инвариантности пространственно-временной структуры диэлектрической среды получено выражение для комплексной диэлектрической проницаемости, содержащее лог-периодические поправки, которое обобщает зависимость Коула-Коула. Установлена функциональная зависимость полученных лог-периодических поправок с параметрами модели вещества. Для закона Коула-Коула определена связь макроскопического времени релаксации с параметром уширения пика диэлектрических потерь.
2. Проведен анализ влияния лог-периодических поправок на вид диэлектрического спектра, из которого следует, что лог-периодические поправки малы по сравнению с основным пиком и приводят к возникновению особой многопиковой структуры в мнимой части нормированной диэлектрической проницаемости в частной области. Из анализа имеющихся экспериментальных работ можно сделать вывод, что проявление лог-периодических поправок возможно в некотором интервале температур (давлений и т.д.), который определяет область точки фазового перехода в диэлектрическом материале.
3. Выведены соотношения Крамерса-Кронига для функции Коула-Коула. Из полученных соотношений делается вывод, что значение эмпирического параметра уширения пика потерь в законе Коула-Коула лежит в интервале от нуля до двух.

4. Предложена модель множественной релаксации, в рамках которой объясняются явления β -релаксации и "excess wing". Показано, что эти два явления имеют различную организацию релаксационных каналов. Показано, что полученные в рамках модели функции диэлектрической проницаемости хорошо описывают экспериментальные данные.

5. Получено обобщение закона Джоншира для частотной зависимости комплексной проводимости в неупорядоченных структурах. Предложенный закон связывается с проявлением фрактального тока, который может возникнуть вблизи раздела поверхностей электрод-образец. Это подтверждается тем фактом, что обобщенный закон Джоншира позволяет детально описать экспериментальные данные по проводимости, где проявляется электродная поляризация. Используя полученное обобщение, удалось описать диэлектрические спектры нитрита натрия, внедренного в 7нм пористое стекло. При этом сделан важный вывод о том, что, используя обобщенный закон Джоншира, возможно анализировать процессы релаксации даже тогда, когда пики потерь являются малыми и незаметны на фоне значительного вклада процессов проводимости.

В **первом математическом дополнении** приводится подробный расчет усредненной функции памяти, который необходим для вывода кинетического уравнения для запаздывающей поляризации.

Во **втором математическом дополнении** приводится расчет интегралов, которые необходимы для вывода соотношений Крамерса-Кронига для функции Коула-Коула.

Цитированная литература

[1] Feldman, Y. Dielectric relaxation phenomena in complex materials / Y. Feldman, A. Puzenko, Ya. Ryabov // in Advances in Chemical Physics, Wiley: New York. - 2006. - Vol. 133. - P. 1-126.

- [2] Shlesinger, M.F. Strange Kinetics / M.F. Shlesinger, G.M. Zaslavsky, J. Klafter // Nature. -1993. - Vol. 363. - P.31-37.
- [3] Anomalies in the scaling of the dielectric alpha-relaxation /Schöenhals, F. Kremer, A. Hofmann et al. // Phys. Rev. Lett. - 1993. - Vol. 70. - P. 3459- 3462.
- [4] Fast Dynamics of Glass-Forming Glycerol Studied by Dielectric Spectroscopy /P. Lunkenheimer, A. Pimenov, M. Dressel et al. // Phys. Rev. Lett. - 1996. -Vol. 77. -P.318 - 321.
- [5] Dielectric and far-infrared spectroscopy of glycerol /U. Schneider, P. Lunkenheimer, R. Brand, A. Loidl // J. Non-Cryst. Solids. - 1998. - Vol.235-237. - P. 173-179.
- [6] Gotze, W. Relaxation processes in supercooled liquids /W. Gotze, L. Sjogren// Rep.Prog. Phys. - 1992. - Vol. 55. - P.241-376.
- [7] Cummins, H. Z. The liquid–glass transition: a mode-coupling perspective/H. Z. Cummins// J.Phys. Condens. Matter. - 1999. - Vol. 11. - A95-A117.
- [8] Nigmatullin, R.R. Theory of dielectric relaxation in non-crystalline solids: from a set of micromotions to the averaged collective motion in the mesoscale region / R.R.Nigmatullin // Physica B: Physics of Condensed Matter. – 2005. – Vol. 358. – P.201–215.
- [9] Novikov, V.V. Temporal fractal model for the anomalous dielectric relaxation of inhomogeneous media with chaotic structure /V.V. Novikov, V.P. Privalko// Phys. Rev. E. - 2001 - Vol. 64. - P. 031504.
- [10] Самко, С. Г. Интегралы и производные дробного порядка и некоторые их приложения / С. Г. Самко, А.А. Килбас, О.И. Маричев, - Минск.: Наука и техника, 1987 – 668 с.
- [11] Mori, H. A Continued-Fraction Representation of the Time-Correlation Functions/H. Mori/// Prog. Theor. Phys. - 1965. -Vol. 34.-P.399-416.
- [12] Zwanzig, R. Lectures in Theoretical Physics /R. Zwanzig. - New York: Interscience. vol. 3, 1961. -135 p.

- [13] Cole, K.S. Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics / K.S. Cole, R.H. Cole // J. Chem. Phys. – 1941. – Vol. 9. – P.341–351.
- [14] Johari, G.P. Viscous Liquids and the Glass Transition. II. Secondary Relaxations in Glasses of Rigid Molecules /G.P. Johari, M. Goldstein // J. Chem. Phys. - 1970. Vol. 53.- P. 2372-2389.
- [15] Johari, G.P. Glass transition and secondary relaxations in molecular liquids and crystals/G.P. Johari // in The Glass Transition and the Nature of the Glassy State. -1976. -Vol. 279.-P. 117-140.
- [16] Sornette, D. Discrete scale invariance and complex dimensions / D. Sornette // Phys. Rep. - 1998.- Vol. 297. -P.239-270.
- [17] Influence of Crystallinity in Molecular Motions of Poly(L-lactic acid) Investigated by Dielectric Relaxation Spectroscopy/ A. R. Bras, P. Malik, M. Dionísio, J. F. Mano // Macromolecules - 2008. - Vol. 41, - P. 6419-6430.
- [18] Lunkenheimer, P. Dielectric spectroscopy of glassy dynamics / P. Lunkenheimer. - Aachen: Shaker Verlag, 1999. - 104 p.
- [19] Hilfer, R. An extension of the dynamical foundation for the statistical equilibrium concept/ R. Hilfer // Physica A. - 1995. - Vol. 221. - P. 89–96
- [20] Hilfer, R. Foundations of fractional dynamics/ R. Hilfer // Fractals. - 1995. - Vol. 3. - P. 549–556.
- [21] Hilfer, R. Fractional time evolution / R. Hilfer // Applications of Fractional Calculus in Physics. - 2000. - p 87-131.
- [22] Hilfer, R. Experimental evidence for fractional time evolution in glass forming materials / R. Hilfer // Chem. Phys. - 2002. - Vol. 284. - P. 399–408.
- [23] Jonscher A.K. Dielectric Relaxation in Solids / A.K. Jonscher. – London : Chelsea Dielectric Press, 1983. – 475p.
- [24] Liu, S.H. Fractal model for the ac response of a rough interface/S.H. Liu// Phys.Rev.Lett. - 1985.-Vol. 55.-P.529-532.
- [25] Kremer, F. Broadband Dielectric Spectroscopy / F. Kremer, A. Schonhals. - Berlin: Heidelberg, Springer-Verlag, 2003 - 729 p.